

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-169085

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl. B32B 25/08
B32B 1/08
B32B 27/16
B32B 27/30
F16L 11/10

(21)Application number : 07-263835

(71)Applicant : MARUGO GOMME KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.10.1995

(72)Inventor : KAKIUCHI DAISUKE
OGAWA TAIDO
YASUMATSU HIFUMI
SHIRAGAMI KAZUTAKA

(30)Priority

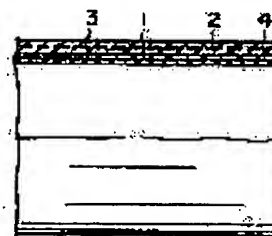
Priority number : 06250784 Priority date : 17.10.1994 Priority country : JP

(54) HOSE FOR FUEL PIPING OF CAR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hose for fuel piping of a car obtaining sufficient bonding strength between a fluoroplastic layer and a rubber layer only by vulcanization bonding even when surface treatment such as corona discharge is not applied and having flexibility.

CONSTITUTION: An inner layer 1 is a molded layer composed of a tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene/vinylidene fluoride ternary fluoroplastic composition and an outer layer 2 is a vulcanized molded layer of a vulcanizing compsn. composed of a blend of epichlorohydrin rubber or NBR/PVC compounded with a 1,8-diazabicyclo(5,4,0) undecene-7 salt and an organophosphonium salt and the innermost layer 4 is a vulcanized molded layer composed of a vulcanizing compsn. of NBR rubber or fluororubber compounded with a 1,8-azabicyclo(5,4,0) undecene-7 salt and an organophosphonium salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted r gistration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2932980

[Date of registration] 28.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-169085

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/08				
1/08		B 9349-4F		
27/18	1 0 1	9349-4F		
27/30		D 9349-4F		
F 1 6 L 11/10		B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-263835	(71) 出願人	000157278 丸五ゴム工業株式会社 岡山県倉敷市上高井58番地
(22) 出願日	平成7年(1995)10月12日	(72) 発明者	垣内 大輔 岡山県倉敷市上高井58番地 丸五ゴム工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-250784	(72) 発明者	小川 孝道 岡山県倉敷市上高井58番地 丸五ゴム工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)10月17日	(72) 発明者	安松 一二三 岡山県倉敷市上高井58番地 丸五ゴム工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 尾股 行雄

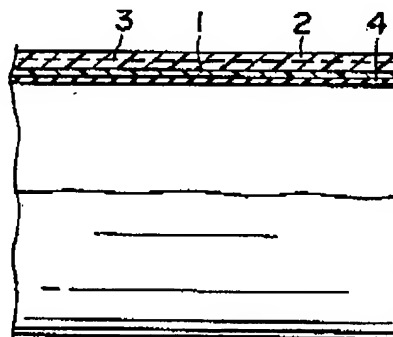
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車燃料配管用ホース

(57) 【要約】

【目的】 コロナ放電等の表面処理を施さなくても、フッ素樹脂層とゴム層とは加硫接着だけで十分な接着強度が得られ、且つ柔軟性を備えた自動車燃料配管用ホースを提供する。

【構成】 内層1はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフロライドの三元系フッ素樹脂の成形物となし、外層2は1・8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩と有機ホスホニウム塩を配合したエポキシロヒドリンゴムかNBR/PVCのブレンド物の加硫用組成物の加硫成型物となし、最内層4は1・8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩と有機ホスホニウム塩を配合したNBR系ゴムかフッ素ゴムの加硫用組成物の加硫成型物とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフロライドの三元系フッ素樹脂の成形物である内層と、

1・8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩と有機ホスホニウム塩を配合したエポキシクロヒドリンゴムかNBR/PVCのブレンド物の加硫用組成物の加硫成型物である外層と、

1・8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩と有機ホスホニウム塩を配合したNBR系ゴムかフッ素ゴムの加硫用組成物の加硫成型物である最内層とが、強固に接着されてなることを特徴とする自動車燃料配管用ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車燃料配管用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車燃料配管用ホースとしては、米国における蒸散ガス規制(SHE D)の強化に伴い、ガソリンの遮断層としてフッ素樹脂層を配したホースが脚光を浴びている。特開平5-44874号公報には、内層にガソリン透過性が低透過性であるテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレンといったフッ素樹脂を用い、外層にエポキシクロヒドリンゴムを用いた構成が開示されている。この場合、内層樹脂と外層ゴムとの接着は、内層樹脂の表面をコロナ放電処理もしくはUV照射の処理を施した後、耐ガソリンを有し、可塑性、耐熱性のある熱硬化型接着剤を用いて接着している。また、特開平8-99548号公報には、内層にポリビニリデンフルオライド、ポリクロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂を用い、外層にニトリルブタジエン系ゴム、エポキシクロヒドリンゴムといったゴム弾性材を用いた構成が開示されている。同公報には、内層樹脂と外層ゴムとの接着について格段の記載がなされていない。しかし、上記フッ素系樹脂とNBR系ゴム等ゴム弾性材との接着は、通常の加硫接着では満足な接着強度を得ることができないため、結局はコロナ放電等の表面処理を施すことで接着し易いものに改質せざるを得ないものと思われる。

【0003】一方、特公昭59-38896号公報には、内層にビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン3元共重合体であるフッ素ゴムを用い、外層にエポキシクロヒドリンゴムを用いる場合に、共通の加硫系の成分として、2価の金属酸化物または水酸化物、含フッ素ポリヒドロキシ化合物および分子中にフッ素またはリン原子を含む有機化合物を加えると、本来、両ゴム間の相溶性の悪化、異なる加硫系などに起因して積層上問題のあった接着性が顕著に改良されることについて開示されている。

【0004】更に、特公昭60-33663号公報には、内層フッ素ゴム、外層エポキシクロヒドリンゴムの場合、カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ(5・4・0)ウンデセン-7塩を配合することについて、記載されている。また、特開平5-214118号にはフッ素ゴム層と他のゴム層とからなる積層体を製造するに際し、ゴム層間にホスホニウム塩を介在させることについて記載がなされている。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】上記したフッ素系樹脂は、いずれも硬くて柔軟性を欠き、ホースに成形した場合に非常に使い難いものとなったほか、接合パイプとのシール性を確保することにも欠点があった。また、長いホース状としたフッ素系樹脂層の内面全面に亘ってコロナ放電等の表面処理を施すことは極めて難かしいことになるから、シール性を良好なものにするため最内層にゴム層を設けたくても、それが困難となっていた。

20 【0006】本発明は、上記した従来品の欠点に鑑み、その目的とするところは、ホースとして好適な柔軟性を具備させること、しかもフッ素樹脂層の外側あるいは内側に所望のゴム層を配する際に、コロナ放電等の表面処理を施さなくても、ゴム層との加硫接着だけで充分な接着強度が得られる自動車燃料配管用ホースを提供することにある。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】本発明になる自動車燃料配管用ホースは、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフロライドの三元系フッ素樹脂(以下、F樹脂という)の成形物である内層と、1・8-ジアザビシクロ(5・4・0)ウンデセン-7塩(以下、D. B. U塩という)と有機ホスホニウム塩を配合したエポキシクロヒドリンゴム(以下、ECOという)かニトリルブタジエン系ゴムとポリ塩化ビニール樹脂のブレンド物(以下、NBR/PVCという)の加硫用組成物の加硫成型物である外層と、D. B. U塩と有機ホスホニウム塩を配合したニトリルブタジエン系ゴムかフッ素ゴムの加硫用組成物の加硫成型物である最内層とが、強固に加硫接着されてなるものである。

【0008】

40 【作 用】一般のフッ素樹脂の曲げ弾性率が7000~9000Kgf/cm²と硬いのに対し、本発明で使用する上記F樹脂は2000~2800Kgf/cm²と柔らかであるから、ホースとした場合に好ましい柔軟性を具備させることができる。

50 【0009】本発明では、上記F樹脂で成形された内層の外側の外層には、優れた耐オゾン性を呈するECOかNBR/PVCが配され、また内層の内側の最内層には、優れた耐ガソリン性を呈するニトリルブタジエン系ゴム(本発明で、ニトリルブタジエン系ゴムとは、NBRのみならず、水素添加NBR、NBR/PVCを包含

している。)かフッ素ゴムが配される。外層と、最内層の加硫用組成物には、いずれもD. B. U塩と有機ホスホニウム塩が配合されていて、これによりF樹脂に特別な表面処理を施すことなく、通常の加硫により良好な接着強度を得られるようにしている。

【0010】有機ホスホニウム塩とD. B. U塩の配合割合としては、有機ホスホニウム塩を0.2~5.0 phr、D. B. U塩を0.5~6.0 phr、好ましくは有機ホスホニウム塩1.0~2.0 phr、D. B. U塩2.0~4.0 phrである。有機ホスホニウム塩、D. B. U塩の使用量が少ないと接着強度が弱く、多量に使用すると圧縮永久歪が悪くなる。

【0011】

【実施例】図1と図2に示した実施例において、内層1のF樹脂すなわちテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフロライドの三元系フッ素樹脂は、スリーエム社から商品名THVとして市販されている。このTHVについては、静電対策として通電性のTHV(ESD)、即ちTHVに通電性カーボン等を配合して形成したものを採用することも可能である。

【0012】この内層1の外側に形成される外層2は、ECOか又はNBR/PVCで形成し、外層2には要すればポリエステル繊維等になる補強層3を設けてもよい。内層1の内側に形成される最内層4は、NBR系ゴムかフッ素ゴムで形成する。この最内層4はホースの全内面に形成されてもよい(図1参照)し、接合パイプの差込箇所当たるホース端部だけに形成されたものであってもよく、要すれば最内層4の表面にシールリップ(図示せず)を形成して、接合パイプとのシール性をより一層確実なものとしてもよい。

【0013】図1~図3のホースを通常のホース製造技術によって製作可能とするため、外層2および最内層4を構成する上記加硫用組成物には、いずれもD. B. U塩と有機ホスホニウム塩が配合される。この点について、詳しく述べると、外層2を形成する材質であるECOは、ECO(ダイソー製エビクロマーC)100重量部に対し、通常はカーボン50 phr、塩基性シリカ15 phr、可塑材20 phr、Ca(OH)₂ 15 phr、ステアリン酸5 phr、MgO 1 phr、鉛酸化物(PbO) 5 phr、尿素系加硫剤2 phrが配合されるが、この通常の配合では、2枚の未加硫ゴムシート(約150mm×150mm、厚さ2~3mm)の間にフッ素樹脂シートを挟み、外径約70mmの鉄製パイプに巻き付け、更にその上からポリエステルの布(幅約25mm)を巻き付け、これを直接蒸気釜(180℃)に20分入れて加硫し、その加硫済シートから1インチの幅で試験片を採取し、この試験片を50mm/分の速度で、180°剥離試験を行うと、その剥離強度は0.8 Kgf/inch程度で界面剥離を生じる。ところが、上記の配合に有機ホスホニウム塩(スリーエム製Dynamar FX-5166)0.2 phr

と、D. B. U塩(ダイソー製P-152)0.5 phr、ポリオール1.5 phrを加えると、剥離強度10 Kgf/inchで一部界面破壊を生じる迄になり、更に有機ホスホニウム塩1.5 phr、D. B. U塩3.0 phr、ポリオール1.5 phrとすると、剥離強度15 Kgf/inch以上でゴム破壊を生じる迄になる。しかし、有機ホスホニウム塩5.0 phr、D. B. U塩8.0 phrに増やしても、剥離強度15 Kgf/inch以上でゴム破壊を生じる点では変わらないばかりか、多量に使用すると圧縮永久歪が悪くなる。従って好ましい添加量は、有機ホスホニウム塩1.0~2.0 phr、D. B. U塩2.0~4.0 phrであるといえる。

【0014】ここで、有機ホスホニウム塩とは、炭素数1~20のアルキル基を含む4級ホスホニウム塩または、芳香族置換基を含む4級ホスホニウム塩であって、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリブチル(メトキシプロピル)ホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、テトラアルキルホスホニウムベンゾトリアゾール(テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラアルキルホスホニウムベンゾトリアゾール(テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾール、トリオクチルエチルホスホニウムベンゾトリアゾール)等がある。

【0015】また、DBU塩として略称した1,8ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩としては、DBU若しくはその弱酸塩が配合され、取扱の面から炭酸塩、長鎖脂肪酸、カルボン酸塩、芳香族スルホン酸塩またはカルボン酸塩、フェノール塩、チオール塩などを採用できる。代表的なものとしては、DBU-炭酸塩、DBU-ナフト酸塩、DBU-P-ヒドロキシ安息香酸塩、DBU-P-トルエンスルホン酸塩などがある。

【0016】最内層4のNBR(日本合成ゴム製JSR N220S)の場合は、カーボン40 phr、塩基性シリカ20 phr、Ca(OH)₂ 15 phr、可塑剤10 phr、亜鉛華5 phr、ステアリン酸1 phr、イオウ0.5 phr、過酸化物(化薬ヌーリー製カヤクミル D40 C) 7.0 phrとした通常の配合では、剥離強度0.7 Kgf/inch程度で界面剥離を生じるが、上記の配合に、有機ホスホニウム塩0.2 phrと、D. B. U塩0.2 phrを加えると、剥離強度13 Kgf/inchで一部界面剥離を生じる迄になり、有機ホスホニウム塩1.5 phr、D. B. U塩3.0 phrとすることで、剥離強度15 Kgf/inch以上でゴム破壊を生じる迄になる。水素添加NBR(日本ゼオン製ゼットボール1020)およびNBR/PVC(日本ゼオン製DN502)についても調べたが、その結果は上記NBRの場合とほぼ同じである。好ましい添加量は、有機ホスホニウム塩1.0~3.0 phr、DBU塩2.0~5.0 phrである。

【0017】最内層4のフッ素ゴム（日本ゼオン製TX 348E）の場合も、カーボンが10 phr、Ca（O H）₂ 6 phr、ポリオール2.5 phrとした通常の配合では、剥離強度1.3 Kgf/inch程度で界面剥離を生じるが、上記の配合に有機ホスホニウム塩0.2 phrとD. B. U塩0.5 phrを加えると、剥離強度10 Kgf/inchで一部界面破壊を生じる迄になり、有機ホスホニウム塩1.5 phr、D. B. U塩3.0 phrにすると、剥離強度15 Kgf/inch以上でゴム破壊を生じる迄になる。しかし、有機ホスホニウム塩、D. B. U塩共に5.0 phrとしてみても剥離強度15 Kgf/inch以上でゴム破壊を生じる点では変わりはない。

【0018】表1は、フッ素樹脂をTHVまたはETFEとした場合において、ゴム材質を変えた時の接着力の变化を測定した実験例である。この場合は、フッ素樹脂*

*としてETFEを採用した場合には、ゴム材質として有機ホスホニウム塩、D. B. U塩を加えたものでも十分な接着力を得ることができなかった。

【0019】表2に、本発明になるホースの特性を示した。表中、材質を示す記号の末尾に「改」を付したものは、上記した有機ホスホニウム塩、D. B. U塩を加えたものであることを示している。

【0020】F樹脂に代えて、ETFEと通称されるテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（旭硝子社製LM740）とした場合を比較例として示した。この場合も、有機ホスホニウム塩、D. B. U塩を加えたものでも十分な接着を得ることができなかった。

【0021】

【表1】

例	ゴム材質	フッ素型	剥離力(Kg/inch)
実施例-1	NBR 改 (B-1)	THV (B-1)	15以上
実施例-2	ECO 改	THV	15以上
実施例-3	H-NBR 改	THV	15以上
実施例-4	NBR/PVC 改	THV	15以上
実施例-5	FKM 改	THV	15以上
比較例-1	NBR	THV	0.7界面剥離
比較例-2	ECO	THV	0.8界面剥離
比較例-3	H-NBR	THV	0.5界面剥離
比較例-4	NBR/PVC	THV	0.5界面剥離
比較例-5	FKM	THV	0.3界面剥離
比較例-6	NBR	ETFE (B-2)	0.2界面剥離
比較例-7	ECO	ETFE	0.2界面剥離
比較例-8	NBR 改	ETFE	0.2界面剥離
比較例-9	ECO 改	ETFE	0.2界面剥離

(B-1) 改：有機ホスホニウム塩、DBU塩を配合したもの。

(B-2) THV：2M製 THV-500G

(B-3) ETFE：旭硝子製 LM740

【0022】

【表2】

	内径 mm	再内層 材質 厚さmm	内層 材質 厚さmm	外層 材質 厚さmm	接着力 剝離強度 kgf/inch
実施例1	9.0	NBR 改 0.5	THV 0.2	ECO 改 3.3	両界面1.5以上
" 2	9.0	NBR 改 0.5	THV 0.8	ECO 改 2.7	"
" 3	9.0	NBR 改 0.5	THV 0.2	ECO 改 3.3	"
" 4	35.0	NBR 改 0.5	THV 0.8	ECO 改 3.3	"
" 5	35.0	FLG 改 0.5	THV 0.2	ECO 改 3.3	"
" 6	35.0	NBR/PVC改 0.5	THV 0.2	ECO 改 3.3	"
" 7	35.0	水素添加 NBR 改 0.5	THV 0.2	ECO 改 3.3	"
比較例1	9.0	NBR 改 0.5	NBR 0.2	ECO 改 3.3	両界面接着して いない
比較例2	35.0	NBR 改 0.5	NBR 0.2	ECO 改 3.3	両界面接着して いない

※外層ECO中間部はポリエステル繊維で補強

【0023】次に、本発明によるホース製造の例を簡単に説明すると以下の通りである。

【0024】製造実施例1

(1) 外径6mmの樹脂(メチルペンテンポリマー)のマンドレル上に、NBRゴムを押出被覆(肉厚約0.5mm)する。

【0025】(2) その上に、押出機のヘッドの温度を250~300℃で、THVを押出被覆(肉厚約0.2mm)する。

【0026】(3) 上記樹脂が、均一に被覆され冷却された後に更に、ECOゴムを押出被覆(肉厚約1.5mm)する。

【0027】(4) ECOゴムを被覆した後、皿缶に巻き取り、蒸気釜で155℃、約30分加硫する。

【0028】(5) 所定寸法に切断後、中芯マンドレルを抜き取り、最終製品を作製。

【0029】(6) 必要に応じて、恒温槽にて150℃、1~3時間の2次加硫をおこなってもよい。

【0030】また、上記実施例において最内層の材質を水素添加NBRとしても良い。

製造実施例2

(1) 外径37mmのアルミパイプの上に、NBRゴム

を押出被覆(肉厚約0.5mm)する。

30 【0031】(2) その上に、押出機のヘッドの温度を250~300℃で、THVを押出被覆(肉厚約0.2mm)する。

【0032】(3) 上記樹脂が、均一に被覆され冷却された後に更に、ECOゴムを押出被覆(肉厚約3.3mm)する。

【0033】(4) アルミパイプを抜き取り、所定寸法に切断後、所定形状の金属マンドレルに挿入して加硫する(蒸気釜で155℃、約30分)

(5) 加硫終了後、ホースを抜き取って完成。

40 【0034】(6) 必要に応じて、恒温槽にて150℃、1~3時間の2次加硫をおこなってもよい。

【0035】製造実施例3

(1) 外径38mm、内径27mmの熱可塑性エラストマーのマンドレル上に、THVを押出被覆(肉厚約0.2mm)する。

【0036】(2) 上記樹脂が均一に被覆され冷却された後に、更にNBR/PVCゴムを押出被覆(肉厚約3.3mm)する。

【0037】(3) 熱可塑性エラストマーマンドレルを抜き取り、所定寸法に切断後、所定形状の金属マンドレ

ルに挿入して加硫する（蒸気釜で155℃、約30分）。加硫終了後、ホースを抜き取る。

【0038】（4）上記ホースの両端内部に、未加硫のNBRチューブ（内径0.5mm、長さ35mm）を挿入する。

【0039】（5）この端部のみを、所定の金型に入れ、ホース内、外面から拘束した状態で150℃、15分加硫する。これにより、端部内面だけにNBRシールゴムが装着されたホースを得た。

【0040】

【発明の効果】上記したように、本発明になる自動車燃料配管用ホースの内層は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフロライドの三元系フッ素樹脂の成形物で形成したことによって、ホースとして好適な柔軟性を具備させることができた。

【0041】また、上記フッ素樹脂製の内層の外側に配されるエポキソルビドリンゴムかNBR/PVCのブレ*

ンド物の加硫用組成物、その内側に配されるNBR系ゴムかフッ素ゴムの加硫用組成物には、いずれも1・8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7塩と有機ホスホニウム塩を配合したことによって、内層のフッ素樹脂面にコロナ放電等の表面処理を施さなくても、加硫による接着だけで充分な接着強度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明になる自動車燃料配管用ホース系ホースの一実施例を示す一部断面図

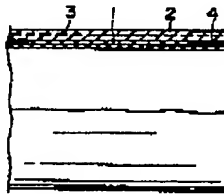
【図2】 その縦断面図

【図3】 他の実施例を示す一部断面図である。

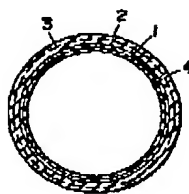
【符号の説明】

- 1は内層、
- 2は外層、
- 3は補強層、
- 4は最内層である。

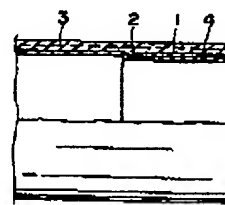
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 白神 和孝
岡山県倉敷市上富井58番地 丸五ゴム工業
株式会社内